

**Patent number:** US2004110064

**Publication date:** 2004-06-10

**Inventor:** KITAO HIDEKI (JP); INOUE TAKAO (JP); YANAGIDA KATSUNORI (JP); NAKANISHI NAOYA (JP); FUNAHASHI ATSUHIRO (JP); NOHMA TOSHIYUKI (JP)

**Applicant:** SANYO ELECTRIC CO (JP)

**Classification:**

- **international:** H01M4/02; H01M4/50; H01M4/52; H01M4/58; H01M10/40; H01M4/36; H01M4/02; H01M4/50; H01M4/52; H01M4/58; H01M10/36; H01M4/36; (IPC1-7): H01M4/50; H01M4/52; H01M4/58; H01M4/66; H01M10/40

- **europaen:** H01M4/02B; H01M4/50B2; H01M4/52B2; H01M4/58E2; H01M10/40E1; H01M10/40L2

**Application number:** US20030604826 20030820

**Priority number(s):** JP20020297739 20021010; JP20020240610 20020821

Also published as:

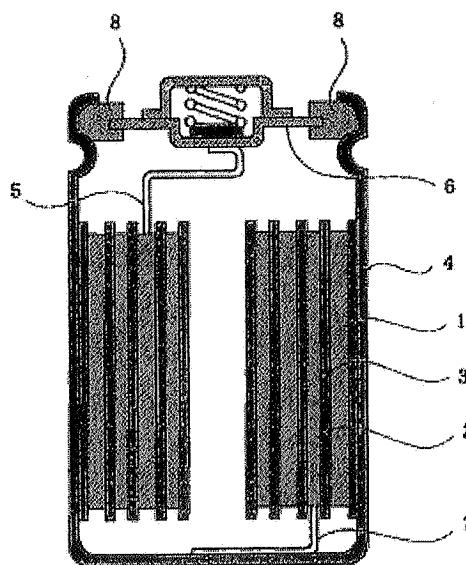
EP1391959 (A2)  
JP2004139743 (A)  
CN1484336 (A)

Report a data error here

**Abstract of US2004110064**

In a non-aqueous electrolyte secondary battery provided with a positive electrode, a negative electrode, and a non-aqueous electrolyte solution, a positive electrode active material is a mixture of lithium-manganese composite oxide and at least one of lithium-nickel composite oxide represented by a general formula  $\text{LiNi}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_2$  and lithium-cobalt composite oxide represented by the general formula  $\text{LiCo}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ , and said non-aqueous electrolyte solution contains at least a saturated cyclic carbonic acid ester and an unsaturated cyclic carbonic acid ester having double bond of carbon where content by amount of said unsaturated cyclic carbonic acid ester having double bond of carbon is in a range of  $1.0 \times 10^{-8}$  to  $2.4 \times 10^{-4}$  g per positive electrode capacity 1 mAh.

F i g 1



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

H01M 10/40

H01M 4/48 H01M 4/58



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03127549.4

[43] 公开日 2004 年 3 月 24 日

[11] 公开号 CN 1484336A

[22] 申请日 2003.8.6 [21] 申请号 03127549.4

[30] 优先权

[32] 2002.8.21 [33] JP [31] 2002-240610

[32] 2002.10.10 [33] JP [31] 2002-297739

[71] 申请人 三洋电机株式会社

地址 日本国大阪府守口市

[72] 发明人 北尾英树 井上尊夫 柳田胜功

中西直哉 船桥淳浩 能间俊之

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司

代理人 汪惠民

权利要求书 1 页 说明书 10 页 附图 2 页

[54] 发明名称 非水电解质蓄电池

[57] 摘要

一种非水电解质蓄电池，是具备可吸留・放出锂的正极、可吸留・放出锂的负极、以及非水电解液的非水电解质蓄电池，其特征在于在构成所述正极的正极活性物质中使用选自以  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$  表示的锂镍复合氧化物和以  $\text{LiCo}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$  表示的锂钴复合氧化物中的至少 1 种和锂锰复合氧化物的混合物，且使上述非水电解液至少含有饱和环状碳酸酯和具有碳碳双键的不饱和环状碳酸酯，且所述具有碳碳双键的不饱和环状碳酸酯的含量是对于每 1mAh 的正极容量，在  $1.0 \times 10^{-8} \sim 2.4 \times 10^{-4} \text{g}$  的范围。根据本发明，可得到高容量、高温下的热稳定性或保存特性等优异、同时深放电特性也优异的非水电解质蓄电池。

ISSN 1000-8427

### (实施例 1)

在实施例 1 中, 使用按照下述方法制作的正极、负极以及非水电解液, 制得了如图 1 所示的圆筒型、额定容量为 1.5Ah 的非水电解质蓄电池。

#### 5 [正极的制作]

在制作正极时, 作为正极活性物质, 使用了以 1: 1 的重量比混合了用  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  表示的锂·镍·钴·锰复合氧化物和用  $\text{Li}_{1.15}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$  表示的尖晶石结构的锂锰复合氧化物的混合物。

10 然后混合上述的正极活性物质、作为导电剂的碳、和作为粘接剂的聚偏氟乙烯, 使它们的重量比为 90: 5: 5, 接着加入 N-甲基 2-吡咯烷酮调制了膏, 并利用刮刀法将该膏涂布在厚度为  $20\mu\text{m}$  的铝箔的两面上, 将其真空干燥, 制得正极。

#### [负极的制作]

15 在制作负极时, 作为负极活性物质使用石墨粉末, 并将该石墨粉末和作为粘接剂的聚偏氟乙烯混合, 使它们的重量比为 95: 5, 接着加入 N-甲基 2-吡咯烷酮调制了膏, 并利用刮刀法将该膏涂布在厚度为  $20\mu\text{m}$  的铝箔的两面上, 将其真空干燥, 制得负极。在此, 对作为负极活性物质而使用的石墨粉末, 用氩激光喇曼光谱法 (argon laser raman) 测定得到的  $1350/\text{cm}$  的强度 IA 和  $1580/\text{cm}$  的强度 IB 之比 (IA/IB) 为 0.16。

#### 20 [非水电解液的制作]

在制作非水电解液时, 在以 3: 7 的体积比混合了不饱和环状碳酸酯的碳酸乙烯酯 (EC) 和链状碳酸酯的碳酸二乙酯 (DEC) 的混合溶剂中溶解  $\text{LiPF}_6$ , 使溶解后的  $\text{LiPF}_6$  浓度为  $1\text{mol/l}$ , 然后再添加作为具有碳碳双键的不饱和环状碳酸酯的碳酸亚乙烯酯 (VC), 使对于每 1mAh 25 的正极容量, 碳酸亚乙烯酯为  $1.3 \times 10^{-4}\text{g}$ , 由此制作了非水电解液。

#### [电池的制作]

在制作电池时, 如图 1 所示, 在按照上述方法制作的正极 1 和负极 2 之间夹入作为隔膜 3 的、锂离子透过性的聚丙烯制多微孔膜, 然后将这些卷成螺旋状并收纳于电池壳 4 内, 之后向该电池壳 4 内注入所述的非水电解液, 封口, 接着通过正极接头 5 将正极 1 连接在正极盖 6 上, 30

且通过负极接头 7 将负极 2 连接在电池壳 4 上, 由绝缘衬垫 8 绝缘电池壳 4 和正极盖 6。

(比较例 1)

在比较例 1 中, 在制作上述实施例 1 的非水电解液时, 除了不加入  
5 作为具有碳碳双键的不饱和环状碳酸酯的碳酸亚乙烯酯 (VC) 以外, 与上述实施例 1 同样地制作了比较例 1 的非水电解质蓄电池。

(比较例 2)

在比较例 2 中, 在制作上述实施例 1 的正极时, 作为正极活性物质, 只使用了以  $\text{Li}_{1.15}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$  表示的尖晶石结构的锂锰复合氧化物, 而没有  
10 加入以  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  表示的锂·镍·钴·锰复合氧化物。

除此以外, 与上述的实施例 1 相同地制作了比较例 2 的非水电解质蓄电池。

(比较例 3)

在比较例 3 中, 在制作上述实施例 1 的正极时, 与上述比较例 2 的  
15 情况相同地, 作为正极活性物质只使用了以  $\text{Li}_{1.15}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$  表示的尖晶石结构的锂锰复合氧化物, 而没有加入以  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  表示的锂·镍·钴·锰复合氧化物。另外, 在制作非水电解液时, 与上述比较例 1 的情况相同地, 没有加入作为具有碳碳双键的不饱和环状碳酸酯的碳酸亚乙烯酯 (VC)。

20 除此以外, 与上述的实施例 1 的情况相同地制作了比较例 3 的非水电解质蓄电池。

然后, 使用按照上述制造出的实施例 1 以及比较例 1~3 的各非水电解质蓄电池, 分别在 25℃的室温下, 以 500mA 的充电电流充电至充电终止电压达到 4.2V, 然后以 500mA 的放电电流放电至放电终止电压达  
25 到 3.0V, 之后将上述这样的充放电过程作为 1 个循环, 反复进行 10 个循环的充放电, 并分别测定第 10 个循环的放电容量 Y1 (mAh), 将结果表示在以下表 1 中。

接着, 将上述 10 循环之后的各非水电解质蓄电池, 分别在 25℃的室温下, 以 500mA 的充电电流充电至充电终止电压达到 4.2V, 然后将  
30 各非水电解质蓄电池在 45℃的恒温槽内保存 30 天, 再回到 25℃的室温